Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Über Lievrit und die Datolithgruppe

(fünfte Mitteilung über die Darstellung der Kieselsäuren)

von

Alfred Himmelbauer.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1906.)

Durch die von G. Tschermak entdeckte Methode der Darstellung und Untersuchung der Kieselsäuren ist ein weites Arbeitsgebiet erschlossen, dessen Wichtigkeit für die Chemie der Silikate bei jedem neuen Ergebnis deutlicher hervortritt. Nicht nur die einfachen Verbindungen erfahren dadurch die richtige Ableitung, sondern auch die komplizierteren, zu denen die Alumo-, Boro- und Ferrisilikate gehören, können, sobald die entsprechende Kieselsäure aufgefunden ist, nach richtigen Grundsätzen gedeutet werden.

Zu diesen gemischten Silikaten gehören zwei, der Lievrit und der Datolith, deren Untersuchung mir übertragen wurde und denen sich auch der Gadolinit beifügen ließ. Während nun aus dem Lievrit, welcher der Olivingruppe nahesteht, dieselbe Kieselsäure gewonnen wurde wie aus dem Olivin, lieferten der Datolith und der Gadolinit eine Kieselsäure, die bisher noch nicht dargestellt wurde.

Lievrit $Si_2O_9FeFe_2CaH$ (nach Städeler und Sipöcz).

Verwendet wurde ein sehr frisch aussehendes, stengeliges Kristallaggregat von Elba.

Die Dichte des Minerales bei $18^1/_2°$ wurde zu 4·0289 bestimmt. Eine Analyse desselben ergab:

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

	Gefunden	Berechnet	Sipöcz
Siliciumdioxyd	29·41	29·36	29·67
Aluminiumoxyd	1·10	—	
Eisenoxyd	20·25	19·55	21·26
Eisenoxydul	32·80	35·20	33·09
Manganoxydul	1·15	—	0·74
Calciumoxyd	13·54	13·69	13·33
Wasser	3·38	2·20	2·32
	101·63	100·00	100·41

Zum Vergleich ist hier die Analyse von Sipöcz[1] vom Lievrit desselben Fundortes beigefügt.

Das dunkelgrüne Pulver des Lievrites zersetzt sich mit mäßig verdünnter Salzsäure sehr rasch, innerhalb eines Tages. Die Lösung zeigt einen ziemlich deutlichen Farbenumschlag von dem Grünschwarz des Pulvers zum Gelbbraun von $FeCl_3$. Mit ziemlich konzentrierter Salzsäure erhält man schließlich eine gelatinöse Säure, am Boden Flocken; beim Auswaschen gibt auch die Gelatine Flocken. Mit stärker verdünnter Säure bekommt man gleich anfangs nur grobe Flocken. Die Säure muß relativ lange gewaschen werden, wohl eine Folge der großen Menge von $FeCl_3$ in der Lösung. Unter dem Mikroskop zeigen die Flocken undeutliche Umrisse, die nur sehr selten die ursprüngliche Form der Splitter etwas andeuten.

Die erhaltene Säure (aus 3·15 *g* Pulver) wurde in eine Glasschale gespült und nach dem Verschwinden des Wasserspiegels täglich zweimal (9^h früh und 9^h abends) gewogen. Die erhaltenen Gewichte waren (in Gramm):

1·3557	1·1866	1·0889	1·0149	0·9922	0·9772	0·9684
0·1691	0·0977	0·0740	0·0227	0·0150	0·0088	

Der (wenig ausgeprägte) Knickpunkt liegt zwischen 1·0149 und 0·9922. Nach der von Tschermak angegebenen Formel $g_w = g_2 - a\frac{b-c}{a-c}$, wobei im vorliegenden Falle $g_2 = 1{\cdot}0149$,

[1] Tschermak's min. u. petrogr. Mitt., 1875, p. 72.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

$a = 0{\cdot}0740$, $b = 0{\cdot}0227$, $c = 0{\cdot}0150$ beträgt, ist das Gewicht beim Knickpunkte

$$g_w = 1{\cdot}0149 - 0{\cdot}0740 \frac{0{\cdot}0077}{0{\cdot}0590} = 1{\cdot}0052\,g.$$

Bei einem späteren Gewichte von $0{\cdot}9445\,g$ wurde durch Glühen der Säure ein Wassergehalt von $0{\cdot}1811\,g$ bestimmt.

Der Prozentgehalt an Wasser beim Knickpunkt ist nach der Formel von Tschermak

$$W = \frac{100\,(0{\cdot}1811 + 1{\cdot}0052 - 0{\cdot}9445)}{1{\cdot}0052} = 24{\cdot}06\,\%.$$

Der Rückstand nach dem Abrauchen mit Flußsäure war so gering, daß er vernachlässigt werden konnte.

Zu einer zweiten Bestimmung wurden zwei kleine Kristalle von Elba verwendet, die vollständig frei waren von der so oft auftretenden braunen Verwitterungsrinde.

Von $2{\cdot}59\,g$ des Pulvers wurde auf analoge Weise die Säure dargestellt. Die halbtägigen Wägungen gaben die Gewichte:

1·6462	1·2977	0·9969	0·8695	0·7970	0·7790	0·7740
0·3485	0·3008	0·1274	0·0725	0·0180	0·0050	

Der Knickpunkt liegt zwischen den Gewichten $0{\cdot}8695$ und $0{\cdot}7970$. $g_2 = 0{\cdot}8695$, $a = 0{\cdot}1274$, $b = 0{\cdot}0725$, $c = 0{\cdot}0180$. Daraus berechnet sich

$$g_w = 0{\cdot}8695 - 0{\cdot}1274 \frac{0{\cdot}0545}{0{\cdot}1094} = 0{\cdot}8060.$$

Bei einem späteren Gewichte von $0{\cdot}7818\,g$ wurde die Säure geglüht und gab einen Gewichtsverlust von $0{\cdot}1595\,g$.

Die Berechnung für den Wassergehalt am Knickpunkt ergibt

$$W = \frac{100(0{\cdot}1595 + 0{\cdot}8060 - 0{\cdot}7818)}{0{\cdot}8060} = 22{\cdot}79\,\%.$$

Der Rückstand nach dem Abrauchen konnte noch vernachlässigt werden.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Die beiden Resultate führen auf ein Verhältnis SiH_2, dem 22·98% Wasser entspricht. Daß die Säure als Metakieselsäure SiO_3H_2 bezeichnet wird, ist einerseits in ihrer Eigenschaft, in stärkerer Salzsäure gleichzeitig Gelatine und grobe Flocken, in verdünnter nur Flocken zu liefern, andrerseits in ihren Eigenschaften unter dem Mikroskop begründet.

Zur Bestimmung der Löslichkeit der Säure wurden 2·2148 *g* verwendet. In Lösung gingen 0·0419 *g* SiO_2, entsprechend ungefähr 6·4% der gesamten Säure.

Einen Tag mit Methylenblau behandelt, färbte sich die bereits trockene Säure dunkel berlinerblau.

Die Bestimmung der Dichte gab folgendes Resultat:

Pyknometer mit Wasser	44·5154	
Säure	0·1742	(für den theoretischen Knickpunkt berechnet)
	44·6896	
Pyknometer mit Säure	44·6019	
	0·0877	

Daraus berechnet sich die Dichte zu 1·986 ($18^1/_2°$). (Zu hoch!)

Die Genauigkeit dieser Bestimmung wird stark beeinträchtigt durch den Umstand, daß das Pyknometer nur eine geringe Menge der sehr voluminösen Säure zu fassen vermag.

Durch dreitägige Einwirkung einer zur vollständigen Sättigung nicht hinreichenden Menge von NaOH wurde ein Teil der Säure in das lösliche saure Salz übergeführt, dieses abgegossen und eingedampft. Das durchsichtige, amorphe Salz wurde hierauf analysiert. In einem Falle wurden 0·7752 *g* NaCl und 0·9972 *g* SiO_2 erhalten, was auf ein Verhältnis $Si_{1·25}Na_1$ führt, in einem zweiten Falle 0·6579 *g* NaCl und 0·8266 *g* SiO_2, was einem Verhältnis $Si_{1·22}Na_1$ entspricht. Die Werte nähern sich dem Verhältnis $Na : Si = 1 : 1$ mit einem konstanten Überschuß an Si, so daß die Vermutung naheliegt, daß die Kieselsäure durch das saure Salz etwas gelöst wird. In der Tat erhielt ich bei einer viertägigen Einwirkung ein Salz, das das Verhältnis $Si_{1·86}Na_1$ ergab (0·8267 *g* SiO_2 zu 0·4316 *g* NaCl). Dieser Versuch zeigt, wie notwendig es ist,

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

immer an der gleichen Einwirkungszeit festzuhalten, um die Resultate vergleichen zu können.

Um die wahrscheinliche Struktur des Lievrites zu finden, kann man von der Annahme ausgehen, daß das dreiwertige Fe sich so wie das Al in den Alumosilikaten verhalte, also eine einwertige Gruppe CaOFeO vorhanden sei. Dies führt zu der Formel:[1]

$$\begin{array}{l} \overline{\underline{Si}}—Ca—FeO \\ \quad\quad\quad\

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Eine Analyse des Minerales ergab (Aufschließen mit Salzsäure, B_2O_3 aus der Gewichtsdifferenz berechnet):

	Gefunden	Berechnet	Bodewig		Whitfield
Siliciumdioxyd	37·49	37·54	37·48		35·74
Eisenoxyd }	0·08	—	0·12		
Aluminiumoxyd }			—	Eisenoxydul	0·31
Calciumoxyd..	34·70	35·00	35·42		35·14
Wasser	5·84	5·63	5·71		6·14
Borsesquioxyd	21·89	21·83	21·14		22·60
	100·00	100·00	99·87		99·93

Analysen des Datolithes von diesem Fundorte haben Bodewig[1] und Whitfield[2] veröffentlicht. Dieselben sind zum Vergleich angeführt.

2·5 *g* geschlämmten Pulvers wurden durch verdünnte Salzsäure zersetzt. Die Zersetzung ging innerhalb weniger Tage vor sich. Es bildete sich eine flockige Kieselsäure. Die einzelnen Flocken ließen unter dem Mikroskop deutlich die Umrisse des ursprünglichen Materials erkennen; sie zeigten die Färbung trüber Medien und waren einfachbrechend.

Zur Kurvenbestimmung wurde die Säure in eine Glasschale gespült und vom Beginn des Trocknens täglich einmal gewogen. Die Gewichte waren:

4·2339 2·6174 1·3527 1·0708 1·0714
1·6165 1·2647 0·2819 —0·0006

Unter Vernachlässigung der kleinen Gewichtszunahme liegt der Knickpunkt bei 1·0708. Die Entwässerungskurve bricht plötzlich ab und setzt sich in eine Gerade fort. Die dargestellte Säure ist demnach luftbeständig.

Nach einer späteren Wägung beim Gewichte 1·0720 *g* wurde die Säure geglüht und ergab einen Gewichtsverlust von 0·1405 *g*, was 13·10% H_2O entspricht. Der Rückstand nach dem Abrauchen mit Flußsäure konnte vernachlässigt werden.

b) Toggiana. Zur Untersuchung dienten große, wasserhelle Kristalle einer Stufe des k. k. naturhistorischen Hofmuseums.

[1] Zeitschrift für Kristallographie, VIII, p. 217.

[2] Ann. Journal Sc., 1887, XXXIV, p. 281.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Pulver dieses Datolithes, das durch einen Tag der Einwirkung von Methylenblau überlassen blieb, färbte sich nur ganz schwach bläulich.

Eine Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet	Tschermak
Siliciumdioxyd	37·55	37·54	38·2
Eisenoxyd+Aluminiumoxyd	0·40	—	—
Calciumoxyd	34·74	35·00	34·9
Wasser	7·09	5·63	5·7
Borsesquioxyd	20·22	21·83	21·2
	100·00	100·00	100·0

Auffallend ist der hohe Wassergehalt. Vielleicht entweicht bei starkem Glühen mit dem Wasser auch etwas Borsäure. Vor dem Gebläse schmilzt das Pulver zu einem durchsichtigen, farblosen Glas.

Von dem Datolith dieses Fundortes liegt eine Analyse von Herrn Hofrat Tschermak[1] vor, die zum Vergleiche mitangeführt ist.

Zur Darstellung der Kieselsäure wurden 2·18 *g* geschlämmten Pulvers mit verdünnter Salzsäure zersetzt; die Säure schied sich nach einigen Tagen in Gestalt von Flocken ab. Nach der üblichen Methode behandelt, gab sie bei täglich einmaliger Wägung folgende Gewichte:

5·1781 3·4474 1·9376 1·0159 0·9375 0·9384
1·7307 1·5098 0·9217 0·0784 −0·0009

Der Knickpunkt liegt bei 0·9375 *g*.

Der Wasserverlust bei einer späteren Wägung von 0·9390 *g* betrug 0·1265 *g* = 13·47 %. Der Rückstand nach dem Abrauchen konnte wieder vernachlässigt werden.

Bei der Zersetzung einer Menge von 1·1568 *g* Datolith gingen 0·0303 *g* SiO_2 in Lösung, ungefähr 7 % der gesamten Säure.

Eine Datolithsäure, die, nachdem sie völlig getrocknet war, stehen blieb, gab nach zwei Monaten einen Wasser-

[1] Diese Sitzungsberichte, XLI, p. 60.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

verlust von 12·67%, was wieder für die Beständigkeit der Säure spricht.

Einen Tag mit Methylenblau behandelt, färbte sich die bereits trockene Säure hell berlinerblau.

Zur Charakterisierung der Kieselsäure wurde zunächst deren Brechungsquotient nach der Methode der Becke'schen Lichtlinie bestimmt. Als Vergleichsflüssigkeit diente ein Gemisch von Benzol und Alkohol. Die Bestimmung ergab $n = 1{\cdot}436$ als Mittel aus zwei Werten $n = 1{\cdot}4357$ und $n = 1{\cdot}4367$. Versuche, mit Natriumlicht zu arbeiten, scheiterten an der großen Lichtschwäche desselben. Die Bestimmung war durch eingeschlossene Luftbläschen sehr erschwert.

Die Dichtebestimmung (bei $18^1/_2°$) gab folgenden Wert:

Pyknometer mit Wasser...	32·7243	
Säure	0·3762	(für den theoretischen Wassergehalt berechnet)
	33·1005	
Pyknometer mit Säure	32·9293	
	0·1712	

Daraus berechnet sich die Dichte zu 2·197.

Bei dreitägiger Behandlung mit NaOH ging ein Teil der Säure in Lösung. Diese gab beim Eindampfen einen vollständig farblosen, glasartigen Körper. Bei der Analyse desselben wurden erhalten 0·4187 *g* SiO_2 und 0·3818 *g* NaCl, was auf ein Verhältnis $Si_{1\cdot06}Na_1$ führt.

Die erhaltenen Zahlen für den Wassergehalt der Säure 13·10 und 13·47 ergeben das Verhältnis $Si_2O_5H_2$, welchem 12·98% Wasser entsprechen. Da die (unter Berücksichtigung der Isomorphie) einfachste Formel des Datolithes $Si_2O_{10}B_2Ca_2H_2$ ist und kein Grund vorliegt, eine höhere Zusammensetzung anzunehmen, so wird für die Formel der hier erhaltenen Säure der Ausdruck $Si_2O_5H_2$ angenommen. Diese Kieselsäure soll als Datolithsäure bezeichnet werden. Für ihre Konstitution sind mehrere Möglichkeiten gegeben, je nachdem die beiden Si

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

einfach, doppelt oder dreifach gebunden angenommen werden. Die betreffenden Strukturformeln wären demnach:

a) $H-\underline{Si}-\underline{Si}-H$ *b)* $|Si=Si=H_2$ *c)* $H-Si\equiv Si-H$

Am wahrscheinlichsten ist die erste Formel, welche sich direkt aus jener der Metakieselsäure ableitet.

Der Datolith ist demnach ein Borosilikat. Wird nach Analogie der Aluminiumverbindungen angenommen, daß in der Borsäure ein Atom Wasserstoff durch ein Metall ersetzt sei, so wäre hier das Calcium durch Sauerstoff zum Teil an Silicium, zum Teil an Bor gebunden, so daß mit dem Ca-Silikat ein saures Ca-Borat vereinigt erscheint. Die Strukturformel des Datolithes wäre demnach zu schreiben:

$$\begin{array}{l} \overline{Si}-Ca-B-H \\ \;\;| \qquad\quad\;\; | \\ \underline{Si}-Ca-B-H \end{array}$$

Durch Einwirkung von Essigsäure läßt sich der Datolith bereits in der Kälte zersetzen, ebenso durch langes Einwirken von Ammonchlorid bei 100°.

Gadolinit $Si_2O_{10}Y_2Be_2Fe$.[1]

Verwendet wurde ein großer, undeutlicher Kristall von Ytterby. Das Material wurde sorgfältig aus den innersten, reinsten Partien des Kristalles ausgewählt. Die einzelnen Splitter waren unter dem Mikroskop braungrün, doppelbrechend. Das Mineral war demnach nicht zersetzt und die daraus abgeschiedene Säure mußte dem frischen Gadolinit entsprechen. Das Pulver hatte hellgraubraune Farbe. Das Mineral hatte bei $18^1/_2$° ein spezifisches Gewicht von 4·4473.

Eine Analyse wurde nicht vorgenommen.

Mit Salzsäure zersetzte sich der Gadolinit viel schwerer als der Datolith, erst nach zwei bis drei Wochen hörte das Knirschen unter dem Glasstab auf. Die erhaltene Säure war feinflockig und ließ unter dem Mikroskop deutlich die ursprüngliche Form der Splitter erkennen. Die einzelnen Flocken waren

[1] In Hintze's Handbuch ist irrtümlich $Fe_2Be_2Y_2Si_2O_{10}$ geschrieben.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

isotrop, sehr selten gab ein Splitter schwache Aufhellung unter gekreuzten Nicol.

Die Gewichte einer aus 3·34 *g* Gadolinit dargestellten Säure betrugen bei halbtägiger Wägung:

2·0605 1·3628 0·8831 0·7835 0·7825 0·7829
0·6977 0·4797 0·0996 0·0010 —0·0004

Die Entwässerungskurve bricht wieder plötzlich ab und setzt sich annähernd in eine Gerade fort.

Die Säure wurde bei einem Gewichte von 0·7841 *g* geglüht und ergab einen Wasserverlust von 0·1108 *g*. Mit Flußsäure und einigen Tropfen Schwefelsäure abgeraucht, blieb ein bedeutender Rückstand, 0·0354 *g*, wahrscheinlich unzersetzte (isotrope?) Substanz, da nach dem Aufschließen desselben mit Natriumcarbonat ein etwa der Zusammensetzung des Gadolinites entsprechender Gehalt an SiO_2 gefunden wurde. Die durch Subtraktion dieses Wertes korrigierten Zahlen ergeben einen Wasserverlust von 14·80%.

Ein zweiter Versuch, bei dem 4·40 *g* Pulver zersetzt wurden, gab die Gewichte:

2·5070 1·9213 1·3592 1·0235 0·9771 0·9766 0·9784
0·5857 0·5621 0·3357 0·0464 0·0005 —0·0018

Der Glühverlust bei dem Gewichte von 0·9784 betrug 0·1320 *g*, der Rückstand nach dem Abrauchen 0·0500 *g*. Wird dieser Wert als Korrektur benützt, so ergibt sich ein Wassergehalt von 14·22%.

Mit Methylenblau färbte sich die trockene Säure berlinerblau, dunkler als die aus dem Datolith erhaltene.

Die Dichtebestimmung, die bei einem so großen Rückstande nicht sehr zuverlässig erscheint, gab folgendes Resultat:

Pyknometer mit Wasser... 32·7338
Säure .... 1·1063 (für den theoretischen Wassergehalt berechnet) [1]
Pyknometer mit Säure .... 33·3199.

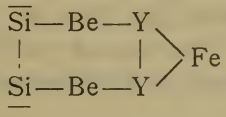
[1] Der gefundene Wassergehalt betrug 14·27%.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Diese Werte sind bereits für einen Rückstand von 0·0761 *g*, der wieder als unzersetzter Gadolinit angenommen wurde, korrigiert. Es ergibt sich daraus eine Dichte von 2·217 (18½°).

Durch drei Tage mit NaOH behandelt, ging ein Teil der Säure in Lösung. Eingedampft war das saure Salz glasartig, völlig farblos. Die Analyse desselben ergab 0·9380 *g* SiO_2 und 0·7964 *g* NaCl, also ein Verhältnis $Si_{1\cdot14}Na_1$.

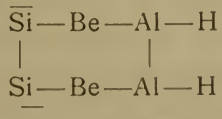
Es ist anzunehmen, daß dem Gadolinit dieselbe Säure zu Grunde liegt wie dem Datolith. Seine einfachste Strukturformel wäre demnach zu schreiben:



Mit Chlorammon färbt sich das Pulver langsam braunrot.

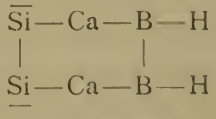
Obwohl zwei Glieder der Datolithgruppe, der Euklas und der Homilit, nicht untersucht wurden, so ist doch vermöge der Isomorphie der vier Minerale sehr wahrscheinlich, daß dieselben dem gleichen chemischen Typus entsprechen und alle von der Kieselsäure $Si_2O_5H_2$ (Datolithsäure) abzuleiten sind. Die Struktur dieser Verbindungen wäre daher eine analoge, wie sich aus folgender Übersicht ergibt:

Euklas



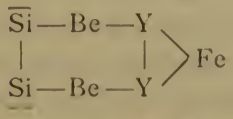
$Si_2O_{10}Al_2Be_2H_2$

Datolith



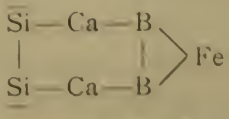
$Si_2O_{10}B_2Ca_2H_2$

Gadolinit



$Si_2O_{10}Y_2Be_2Fe$

Homilit



$Si_2O_{10}B_2Ca_2Fe$

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Die vorliegende Arbeit wurde im mineralogisch-petrographischen Institute der Universität ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrat Tschermak, spreche ich für die gewährte Hilfe meinen ergebensten und innigsten Dank aus.

Herrn Hofrat Ludwig sowie Herrn Dozenten Dr. Panzer und Herrn Assistenten Dr. Zdarek danke ich recht sehr für die Erlaubnis, einen Teil der Analysen im medizinisch-chemischen Institute durchführen zu dürfen und für die dabei gewährte Unterstützung, ebenso Herrn Prof. Becke, der mich die Bestimmung der Brechungsquotienten bei den Kieselsäuren lehrte.

Schließlich verdanke ich noch der Güte des Herrn Direktors Berwerth die Überlassung schöner Datolithe für die Untersuchung aus dem k. k. Hofmuseum.